

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Juni 2005 (16.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/054310 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08F 8/12**,  
218/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013767

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Dezember 2004 (03.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 56 574.4 4. Dezember 2003 (04.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **CELANESE VENTURES GMBH** [DE/DE]; Indus-  
triemark Höchst, 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRUCKMANN, Monika** [DE/DE]; Kleine Nelkenstrasse 4, 60488 Frank-  
furt (DE). **DICKNER, Tim** [DE/DE]; Solmsstrasse  
77, 60486 Frankfurt (DE). **SCHOTTEK, Jörg**  
[DE/DE]; Ginnheimerstrasse 39d, 60487 Frankfurt (DE).  
**SCHULTE, Jörg, Ludwig** [DE/DE]; Konrad-Bross-  
witz-Strasse 32, 60487 Frankfurt (DE). **BLANK, Uwe**  
[DE/DE]; Am Hohen Stein 18, 65203 Wiesbaden (DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriemark Höchst, Geb.  
F821, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL POLY(VINYLESTER) COPOLYMERS AND POLY(VINYLLALCOHOL) COPOLYMERS AND THE USE  
THEREOF

(54) Bezeichnung: NEUE POLY(VINYLESTER)- UND POLY(VINYLLALKOHOL)-COPOLYMERE UND DEREN VERWEN-  
DUNG

(57) Abstract: The invention relates to novel polymers based on poly(vinylester) copolymers and poly(vinylalcohol) copolymers,  
which have excellent thermal properties based on the exceptional composition thereof and the use thereof. The obtained poly(viny-  
lalcohol-polyalkene) copolymers and polymer mixtures are characterised by strongly modified fusion properties in relation to linear  
poly(vinylalcohol)s.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Polymere auf der Basis von Poly(vinylester)-Copolymeren  
und Poly(vinylalkohol)-Copolymeren, die auf Grund ihrer besonderen Zusammensetzung hervorragende thermische Eigenschaften  
haben und deren Verwendung. Die erhaltenen Poly(vinylalkohol-polyalken)-Copolymere und Polymermischungen zeichnen sich  
durch ein im Vergleich zu linearen Poly(vinylalkohol)en stark verändertes Schmelzverhalten aus.

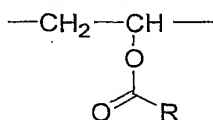
WO 2005/054310 A2

## Beschreibung

**Neue Poly(vinylester)- und Poly(vinylalkohol)-Copolymere und deren Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Polymere auf der Basis von Poly(vinylester)-Copolymeren und Poly(vinylalkohol)-Copolymeren, die auf Grund ihrer besonderen Zusammensetzung hervorragende thermische Eigenschaften haben und deren Verwendung.

Poly(vinylester) sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung

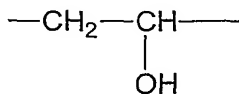


als Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Poly(vinylacetate) (R = CH<sub>3</sub>) mit Abstand die größte technische Bedeutung.

Poly(vinylacetat) ist ein wichtiges thermoplastisches Polymer und wird unter anderem als Klebstoff(komponente), Lackrohstoff, für Verpackungsfolien, für die Beschichtungen von Papier und Lebensmitteln (Wurst- u. Käsebeschichtungen), als Additiv für Beton und als Rohstoff für die Herstellung von Poly(vinylalkohol)en und Poly(vinylacetal)en verwendet (Römpp Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

Bei handelsüblichem Poly(vinylacetat) handelt es sich um mehr oder weniger lineare Polymere, die durch freie radikalische Polymerisation von Vinylacetat hergestellt werden. Dabei kann die Polymerisation in Lösung, in Masse und in Emulsion durchgeführt werden. Als Radikalstarter dienen z.B.: Azobisisobutyronitril (AIBN) und Dibenzoylperoxid (BPO). Durch dieses Art der Reaktionsführung ist die Synthese von Blockcopolymeren mit definierter Zusammensetzung (Molmasse und Molmassenverteilung) sowie von Polymeren mit einem hohen Verzweigungsgrad bei gleichzeitig enger Molmassenverteilung nur schwer möglich.

Durch Verseifung von Poly(vinylacetat)en können Poly(vinylalkohol)e technisch hergestellt werden. Charakterisierend ist die Gruppierung



als Grundbausteine der Makromoleküle. Handelsübliche Poly(vinylalkohol)e können unterschiedliche Hydrolysegrade, also noch Restgehalt an Acetylgruppen aufweisen. Diese Polymere können als Poly(vinylalkohol)-Poly(vinylacetat)-Copolymere aufgefaßt werden. Poly(vinylalkohol)e werden hauptsächlich für folgende Anwendungsbereiche eingesetzt: Als Schutzkolloid, Emulgator, Bindemittel, für Schutzhäute und Klebstoffe, Appreturen, Schlichtemittel, Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben und Emulsionen, wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, Öl-, Fett- und Treibstoff-beständigen Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- u. Seifen-Zusatz, Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit. Poly(vinylalkohol) kann zu wasserlöslichen Fasern, sogenannten Vinal-Fasern versponnen oder zu Schwämmen verschäumt werden. Als reaktive Polymere, die über die sekundäre Hydroxygruppen chemisch breit variiert (acetalisiert, verestert, verethert oder vernetzt) werden können, dienen Poly(vinylalkohol)e als Rohstoffe für die Herstellung von z. B. Poly(vinylacetal)en (z. B. Poly(vinylbutyral)e) (Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

Eine Möglichkeit die radikalische Polymerisation von Vinylacetat zu kontrollieren, ist der Zusatz von Phosphorigsäure-tris-alkylestern. Die Kontrolle entsteht hierbei durch die reversible Reaktion des Polymerradikals mit dem Phosphorigsäure-tris-alkylester. Das dabei entstehende Phosphor-Radikal ist im Vergleich zum Polymerradikal reaktionsträge. Durch Rückreaktion, d.h. Bildung des reaktiven Polymerradikal können neue Monomere eingebaut werden. Es werden definierte Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen und einem definierten Molekulargewicht erhalten (K. Matyjaszewski et al. *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.*, 1994, A31(11), 1561-1578.). Der Vorteil einer solchen lebenden Polymerisation ist, dass auch die Darstellung von Blockcopolymeren mit definierter Zusammensetzung möglich ist. Durch den Einsatz von Polyalkenen als Comonomer können durch Vernetzung sternförmige Strukturen entstehen. Beispielsweise hat T. Tsoukatos bei der Copolymerisation von Styrol mit Divinylbenzol mittel einer Nitroxid kontrollierten radikalischen Polymerisation sternförmige Strukturen nachgewiesen (T. Tsoukatos, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2001, 39, 320.).

Poly(vinylester) mit speziellen, z.B. sternartigen, Geometrien und einer schmalen Molekulargewichtsverteilung wurden bislang nur in DE10238659 beschrieben. Die Darstellung gelingt durch eine sogenannte „ATRP“ (Atom Transfer Radical Polymerization) von Vinylestern, d.h. einer kontrolliert, metallkatalysierten radikalischen Polymerisation. Die Sternstruktur bzw. die Anzahl der Polymerketten der mittels ATRP nach DE10238659 hergestellten sternförmigen Poly(vinylester) wird

durch den eingesetzten Initiator bestimmt und eingeschränkt. Ferner ist die Synthese der jeweiligen Starter aufwendig. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist die Reinigung, die notwendig ist, um unerwünschte Metallreste aus den Polymeren zu entfernen.

Auf Grund dieser Nachteile, d.h. die aufwendige Initiatorsynthese, die damit verbundene Einschränkung der Armzahl der sternförmigen Poly(vinylester), sowie der notwendigen Reinigung stellt die Darstellung von z.B. Poly(vinylacetat) mit spezieller Geometrie, wie z.B. sternförmiges oder hypervverzweigtes Poly(vinylacetat) mit einer hohen Anzahl an Poly(vinylacetat)-Armen ( $n_{\text{Arm}} > 12$ ) und einer schmalen Molekulargewichtsverteilung eine Herausforderung dar.

Auch die Synthese von neuen Poly(vinylalkohol)en mit z.B. sternförmiger Struktur stellt eine Herausforderung dar. Es sind neue Eigenschaften zu erwarten, so sollte z.B. bei gleichbleibendem Zersetzungspunkt der Schmelzpunkt erniedrigt werden, wodurch sich ggbf. neue Anwendungsgebiete wie z.B. extrudierbarer Poly(vinylalkohol) ergeben können. Bisher kann Poly(vinylalkohol) nur durch Zusatz von Plasticizern extrudiert werden, wobei allerdings die Barriereigenschaften bezüglich z.B. Sauerstoff schlechter werden.

Sternförmige Polymere auf der Basis anderer Monomere finden beispielsweise Anwendungen bei der Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, als Gelbildner, als Kautschuk, zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen, als Flüssigkristalle und als Hochleistungskunststoffe für mikroelektronische Materialien.

Es bestand somit die Aufgabe, eine neue Methode zur Darstellung von Poly(vinylester)n zu entwickeln, welche den beschriebenen Nachteil des Standes der Technik vermeiden und zu neuen Polymeren führen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch eine kontrollierte radikalische Copolymerisation mit Phosphorigsäure-tris-alkylestern, Alkyl- oder Arylalkylhalogeniden, oder Alkylaromaten als Kontrollreagenz (Radikalfänger) und Polyalkenyl-Comonomeren die Synthese neuer Poly(vinylester) und den daraus erhältlichen Folgeprodukten, wie z.B. Poly(vinylalkohol)en, mit speziellen Geometrien möglich ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Poly(vinylalkohol)-Copolymere auf der Basis von Poly(vinylester)-Copolymeren erhältlich durch ein Verfahren umfassend folgende Schritte:

- A) Radikalische Lösungs- oder Massen-Polymerisation von Vinylestern in Gegenwart eines Radikalbildners und in Gegenwart eines Radikalfängers,
- B) Zugabe einer zur Vernetzung befähigten Polyalkenyl-Verbindung,

- C) gegebenenfalls Aufarbeitung und Isolierung der gebildeten Poly(vinylester)-Copolymere,
- D) Verseifung der in B) hergestellten Poly(vinylester)/Poly(vinylester-polyalken)-Mischung oder der unter C) isolierten Poly(vinylester-polyalken)-Copolymere mit Base, bevorzugt methanolischer NaOH, zu Poly(vinylalkohol)/Poly(vinylalkohol-polyalken)-Mischungen bzw. Poly(vinylalkohol-polyalken)-Copolymeren und Isolierung der Produkte.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Radikalbildnern in Schritt A) handelt es sich um Peroxid-Verbindungen, wie z.B. Di(4-t-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, t-Butylcumylperoxid, Dibenzoylperoxid, 2,2-Di(t-butylperoxy)butan, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Cumolhydroperoxid, Di(t-amyl)peroxid, Di(t-butyl)peroxid, Dilauroylperoxid, Disuccinoylperoxid, Benzoesäure-t-amylperoxyester, t-Amylperoxy-2-ethylhexylcarbonat, t-Butylhydroperoxid, Essigsäure-t-butylperoxyester, Benzoesäure-t-butylperoxyester, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, Neodecansäure-t-butylperoxyester, 1,1-Di(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat und ähnlichen Verbindungen; oder um Azo-Verbindungen, wie z.B.  $\alpha,\alpha'$ -Azobisisobutyronitril und ähnlichen Verbindungen.

Bei den bevorzugt verwendeten Radikalbildnern handelt es sich um Dibenzoylperoxid, t-Butylperoxyneodecanoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat und  $\alpha,\alpha'$ -Azobisisobutyronitril.

Die Radikalbildner können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehr verwendet werden. Ferner werden sie in Mengen von 0,05 – 10 mmol, bevorzugt 0,5 – 5 mmol, besonders bevorzugt 1 – 3 mmol pro mol Vinylacetat eingesetzt.

Bei den erfindungsgemäß in Schritt A) eingesetzten Radikalfängern handelt es sich vorzugsweise um Phosphorsäureestern, insbesondere um Trimethylphosphit, Dimethylphosphit, Triethylphosphit, Diethylphosphit, Triisopropylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Triphenylphosphit, Diphenylisodecylphosphit, Phenylidiisodecylphosphit, Triisodecylphosphit, Diphenylisooctylphosphit, Phenylidiisooctylphosphit, Triisooctylphosphit, Di(nonylphenyl)dinonylphenylphosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und ähnliche Verbindungen. Bei den bevorzugt eingesetzten Phosphorigsäureestern handelt es sich um Trimethylphosphit, Triethylphosphit und Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit, besonders bevorzugt ist Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit.

Die eingesetzten Phosphorigsäureester können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden. Ferner werden sie in Mengen von 0,5 – 10 mol,

bevorzugt 1 – 5 mol, besonders bevorzugt 2 – 4 mol pro mol Radikalstarter eingesetzt.

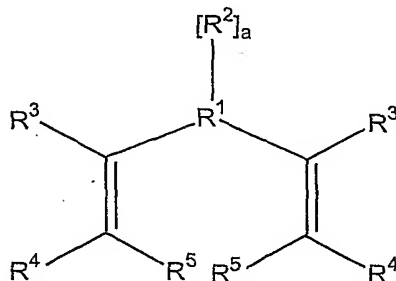
Weitere erfindungsgemäße Radikalfänger in Schritt A) sind beispielsweise Alkylhalogenide, wie Iodmethan, Ethyliodid, n-Propyliodid, i-Propyliodid, Pentaerythrityltetraiodid, oder Arylalkylhalogenide, wie Benzyliodid. Besonders bevorzugt ist hier Ethyliodid oder Benzyliodid. Die eingesetzten Alkylhalogenide oder Arylalkylhalogenide können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden. Ferner werden sie in Mengen von 0.5 – 10 mol, bevorzugt 1 – 5 mol, besonders bevorzugt 2 – 4 mol pro mol Radikalstarter eingesetzt.

Weitere erfindungsgemäße Radikalfänger in Schritt A) sind beispielsweise Alkylaromaten, wie Toluol, Dimethylbenzol, Ethylbenzol, n-Propylbenzol, i-Propylbenzol oder Xylol. Besonders bevorzugt ist hier Toluol. Die eingesetzten Alkylaromaten können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden. Ferner werden sie in Mengen von 0.5 – 10 mol, bevorzugt 1 – 5 mol, besonders bevorzugt 2 – 4 mol pro mol Radikalstarter eingesetzt.

Weiterhin können beliebige Mischungen aus den drei oben genannten Klassen von Radikalfängern eingesetzt werden.

Die Kettenlänge des in Schritt A) hergestellten Poly(vinylester)s kann durch die Reaktionsparameter (Zeit, Temperatur, Druck, Konzentrationen) bestimmt werden. Sie beträgt zwischen 3 und 100 000, bevorzugt 5 bis 10 000, besonders bevorzugt 10 bis 1500 Monomereinheiten.

Bei den in Schritt B) erfindungsgemäß eingesetzten Polyalkenyl-Verbindungen handelt es sich um Verbindungen gemäß Formel I:



Formel I

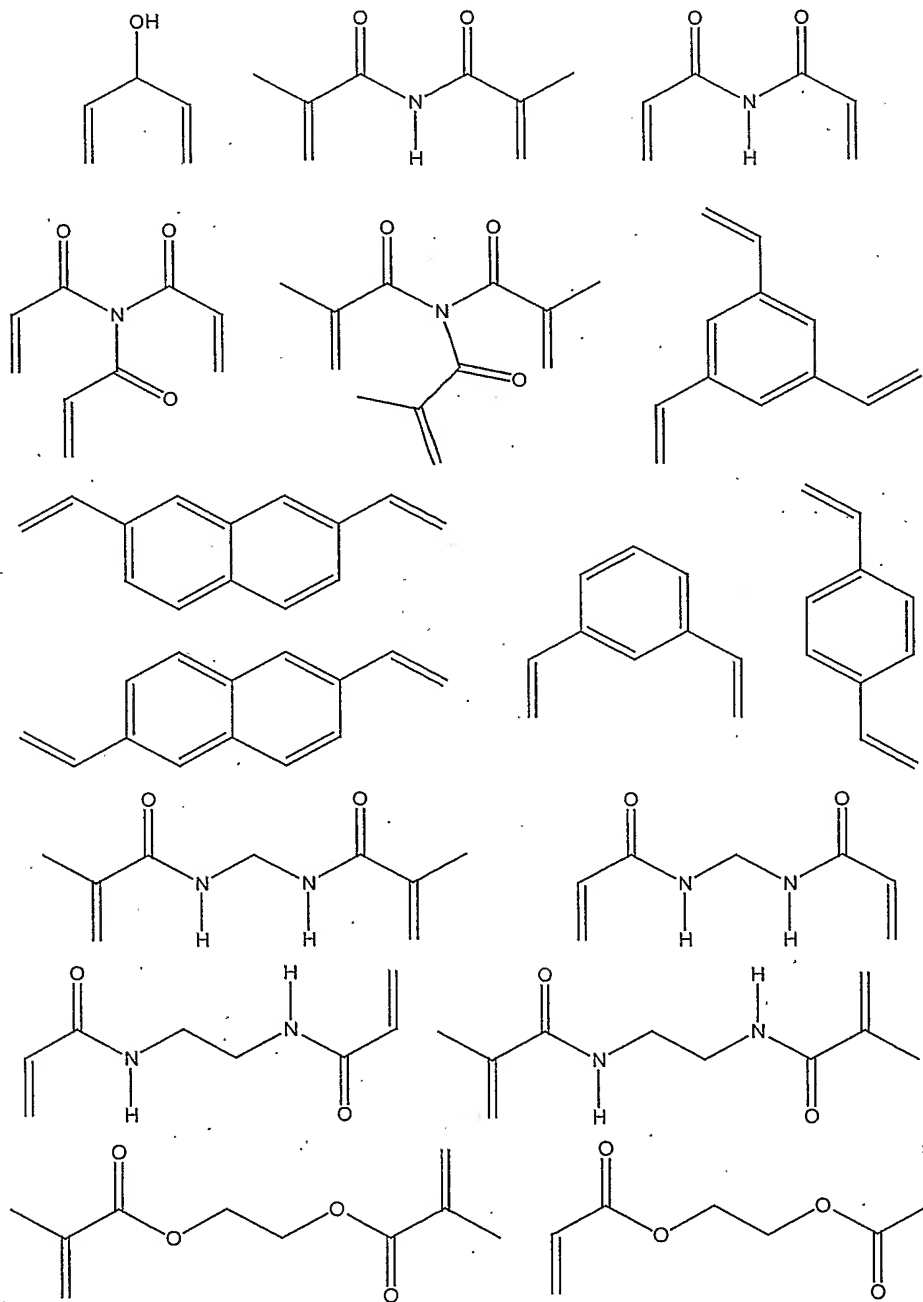
worin:

- R<sup>1</sup> eine C<sub>6</sub> – C<sub>20</sub> – Arylgruppe, eine C<sub>5</sub> – C<sub>20</sub> – Heteroarylgruppe, eine C<sub>4</sub> – C<sub>20</sub> – Cycloalkylgruppe, eine C<sub>4</sub> – C<sub>20</sub> – Heterocycloalkylgruppe oder eine C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – Alkylgruppe bedeutet, bei der ein oder mehrere nicht direkt benachbarte C-Atome durch ein Element der 5. oder 6. Gruppe der Elemente, bevorzugt Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, ersetzt sein können, und
- R<sup>2</sup> gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel oder eine Hydroxygruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Aminogruppe, eine Carboxygruppe, eine C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – Alkylcarbonylgruppe, eine C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – Alkyloxygruppe, eine C<sub>6</sub> – C<sub>20</sub> – Aryloxygruppe, eine Iminogruppe, eine C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – Alkyliminogruppe, eine C<sub>6</sub> – C<sub>20</sub> – Alkyliminogruppe, eine Cyanogruppe, eine C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub> – C<sub>20</sub> – Arylgruppe, eine C<sub>5</sub> – C<sub>20</sub> – Heteroarylgruppe, eine C<sub>4</sub> – C<sub>20</sub> – Cycloalkylgruppe, eine C<sub>4</sub> – C<sub>20</sub> – Heterocycloalkylgruppe, eine C<sub>7</sub> – C<sub>20</sub> – Alkylarylgruppe, eine C<sub>7</sub> – C<sub>30</sub> – Arylalkylgruppe, eine C<sub>2</sub> – C<sub>20</sub> – Alkenylgruppe, eine C<sub>2</sub> – C<sub>20</sub> – α-Oxy-alkenyl, eine halogenhaltige C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub> – C<sub>20</sub> – Arylgruppe, eine C<sub>7</sub> – C<sub>20</sub> – Alkylarylgruppe, eine C<sub>7</sub> – C<sub>30</sub> – Arylalkylgruppe oder eine C<sub>2</sub> – C<sub>20</sub> – Alkenylgruppe bedeutet, und
- R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind, und gleich Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- a eine ganze natürliche Zahl von 0 bis 40 bedeutet.

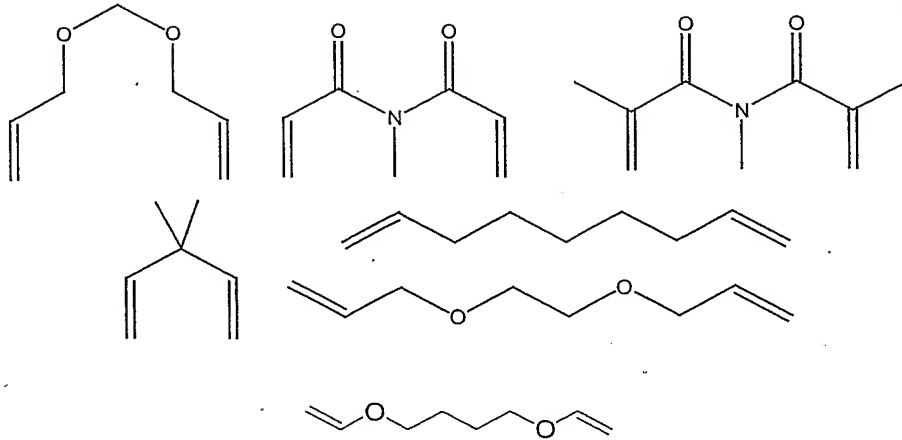
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt die Reste C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl oder Cyclooctyl, C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Octenyl oder Cyclooctenyl, C<sub>6</sub> – C<sub>20</sub> – Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, Triphenylenyl, [1,1';3',1'']Terphenyl-2'-yl, Binaphthyl oder Phenanthrenyl, halogenhaltiges C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – Alkyl, besonders bevorzugt Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, halogenhaltiges C<sub>6</sub> – C<sub>20</sub> – Fluoraryl, besonders bevorzugt Tetrafluorophenyl oder Heptafluoronaphthyl, C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> – Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy, C<sub>6</sub> – C<sub>20</sub> – Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, Naphthoxy, Biphenyloxy, Anthracenyloxy, Phenanthrenyloxy, C<sub>7</sub> – C<sub>20</sub> – Arylalkyl, besonders bevorzugt o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Di-i-propylphenyl, 2,6-Di-t-butylphenyl, o-t-Butylphenyl, m-t-Butylphenyl, p-t-Butylphenyl, C<sub>7</sub> – C<sub>20</sub> – Alkylaryl, besonders bevorzugt Benzyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl oder Naphthalinylmethyl, C<sub>5</sub> – C<sub>20</sub> – Heteroaryl, besonders bevorzugt 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Chinolinyl,

Isochinoliny, Acridiny, Benzochinoliny oder Benzoisochinoliny, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Heterocycloalkyl, besonders bevorzugt Furyl, Benzofuryl, 2-Pyrolidiny, 2-Indoly, 3-Indoly, 2,3-Dihydroindoly, C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkenyl, besonders bevorzugt o-Vinylphenyl, m-Vinylphenyl, p-Vinylphenyl, wobei eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppen ein cyclisches System bilden können.

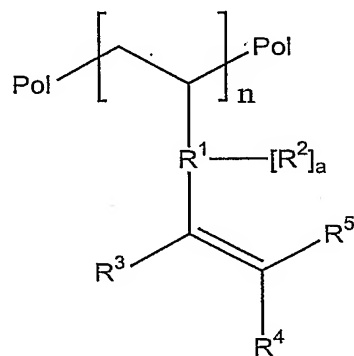
Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:



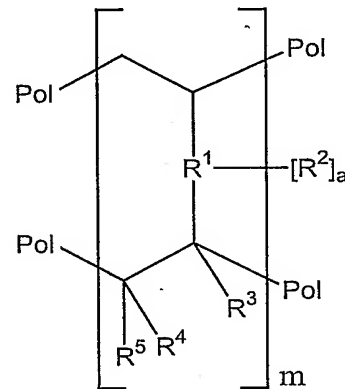




Das in Schritt B) gebildete Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymer wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel II und/oder durch Vernetzung der Poly(polyalkenyl)gruppen wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel III:



Formel II



Formel III

worin

Pol für ein Polymer auf der Basis eines Poly(vinylester)s und/oder eines Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymers und/oder eines Poly(polyalkenyl)s steht, wobei der Poly(polyalkenyl)-Block wiederum wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder Formel (II) aufweisen kann, und  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und  $a$  die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und  $n, m$  eine ganze natürliche Zahl größer/gleich 1 ist.

Bevorzugt handelt es sich in Schritt B) um eine Block-Copolymerisation.

Die in Schritt B) eingesetzten Polyalkenyl-Verbindungen können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden. Ferner werden sie in Mengen

von 0,0005 – 1 mol, bevorzugt 0,001 – 0,2 mol, besonders bevorzugt 0,005 – 0,2 mol pro mol Vinylacetat eingesetzt.

Die Polymerisation bei den Schritten A) und B) wird bei einer Temperatur von 0 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0.5 bis 2000 bar, bevorzugt 1 bis 64 bar. Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel für die Polymerisation sind beispielsweise Ether, wie Diethylether, Dibutylether, Methyl-t-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Anisol, Diphenylether, Ethylphenylether, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan und dergleichen oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol und dergleichen, sowie Ethylacetat, Aceton, N,N-Dimethylformamid, Ethylencarbonat, Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol oder Wasser. Es können auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Mittels der in Schritt B) eingestellten Reaktionsparameter (Zeit, Temperatur, Druck, Konzentrationen) und/oder die Art der Reaktionsführung (kontinuierlich, diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig) kann die Zusammensetzung der Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymere, d.h. die Anzahl der mittels des Poly(polyalkenyl)-Blocks vernetzten Poly(vinylester)-Ketten pro Copolymermolekül, und/oder der Restgehalt an Poly(vinylester) in der erhaltenen Polymermischung bestimmt werden.

Die Anzahl an Poly(vinylester)-Ketten pro Copolymermolekül kann 3 bis 1000, bevorzugt 10 bis 400, besonders bevorzugt 13 bis 100 betragen.

Die in Schritt C) beschriebene Aufarbeitung/Isolierung der Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymere von der Polymermischung kann mittels präparativer GPC oder durch Umfällen bzw. fraktioniertes Fällern der Polymere stattfinden. Geeignete Lösemittel für die Polymermischung sind Toluol, Benzol oder Xylol, Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, Methylacetat, Ethylacetat oder Butylacetat, Methanol oder Ethanol, Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie Ethylencarbonat oder N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Es können auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen erfindungsgemäß eingesetzt werden. Geeignete Nicht-Lösemittel sind beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan und dergleichen, sowie Wasser, Diethylether, Dibutylether, Methyl-t-butylether, Propanol oder Isopropanol. Das Verhältnis von Lösemittel zu Nichtlösemittel kann zwischen 0.01 und 2 betragen. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 0.05 bis 1, besonders bevorzugt ein Verhältnis von 0.08 bis 0.9.

Die in Schritt B) hergestellten Polymermischungen und/oder in Schritt C) isolierten Copolymere eignen sich besonders gut als Anstrichmittel, Klebstoffe, Appreturmittel, Beschichtungsmittel, als Additive für Beton und bei der Papierherstellung als Klebstoff(komponente), als Lack-Komponente und als Hochleistungskunststoffe.

Das dem Schritt D) zu Grunde liegende Verfahren zur Verseifung der in Schritt B) hergestellten Polymermischung oder der in Schritt C) isolierten Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymer umfasst folgende Schritte:

- E) Auflösen der Polymermischung aus Schritt B) oder des Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymers aus Schritt C) in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln,
- F) Zutropfen der Lösung aus E) zu einer Lösung einer Säure oder einer Lösung einer Base in einem oder mehreren wäßrigen oder einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n), gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
- G) Reaktion des Gemisches aus F) für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
- H) Isolierung des Polymers durch Filtration oder Zentrifugieren des Gemisches aus G),
- I) Waschen des Polymers mit einem organischen Lösungsmittel, und
- K) Trocknung des Polymers.

Bei den in Schritt E) und F) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone, insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether, insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-t-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester, insbesondere Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Bei den in Schritt F) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure. Bei den in Schritt M) eingesetzten Basen handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Basen, insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid,

Natriummethoxid, Natriumethoxid, Natriumpropoxid, Natriumisopropoxid, Natriumbutoxid, Kaliummethoxid, Kaliumethoxid, Kaliumpropoxid, Kaliumisopropoxid, Kaliumbutoxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Tetramethylethyldiamin, Trimethylamin, Triethylamin, EDTA-Natriumsalz oder Hexamethylenetetramin. Bei den in Schritt E) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone, insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether, insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-*t*-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester, insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid, sowie um Wasser.

Über die Reaktionsdauer in Schritt G) läßt sich der Verseifungsgrad der Poly(vinylester)-Ketten sowohl des Homopoly(vinylester)s als auch des Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymers einstellen. Eine kürzere Reaktionsdauer führt zu einem geringeren Verseifungsgrad, während eine längere Reaktionsdauer zu einer vollständigen Verseifung führt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen der Polymermischung aus Schritt B) oder des Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymers aus Schritt C) gemäß Schritt E) in Methanol und/oder Aceton, Zutropfen der Lösung zu einer methanolischen oder wäßrigen Lösung einer anorganischen Base gemäß Schritt F), Reaktion des Gemisches aus F) bei erhöhter Temperatur gemäß Schritt G) für eine bestimmte Dauer, Filtration der Suspension gemäß Schritt H) und Waschen des Polymers mit Methanol und/oder Aceton gemäß Schritt I) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt K).

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen der Polymermischung aus Schritt B) oder des Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymers aus Schritt C) gemäß Schritt E) in Methanol, Zutropfen der Lösung zu einer methanolischen Lösung von Natriumhydroxid (1 % NaOH in Methanol) gemäß Schritt F), Reaktion des Gemisches aus F) bei 50°C gemäß Schritt G) für eine Stunde, Filtration der Suspension gemäß Schritt H) und Waschen des Polymers mit Methanol gemäß Schritt I) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt K).

Die Verseifung der Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymere, kann entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich gemäß EP 0 942 008 durchgeführt werden. Bei der Verseifung kann gegebenenfalls ein Additiv zugesetzt werden, das eine Gelbfärbung des Poly(vinylalkohol)s oder Poly(vinylalkohol-polyalken)-Copolymers verhindert, Beispiele für solche Additive sind in US2,862,916, GB808,108 und US6,046,272 beschrieben.

Die so erhaltenen Poly(vinylalkohol-polyalken)-Copolymere und Polymermischungen zeichnen sich durch ein im Vergleich zu linearen Poly(vinylalkohol)en stark verändertes Schmelzverhalten aus. So schmilzt linearer PVOH (Celvol 103 98% hydrolysiert) bei 194°C (Onset), die Polymermischung: Poly(vinylalkohol-divinylbenzol)/Poly(vinylalkohol) aus **Beispiel 7** schmilzt bei 183°C (Onset), das isolierte Copolymer: Poly(vinylalkohol-divinylbenzol) aus **Beispiel 8** zeigt dagegen gar keinen Schmelzpunkt mehr.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Poly(vinylalkohol-polyalkenyl)-Copolymeren sowie der Polymermischungen bestehend auch Poly(vinylalkohol-polyalkenyl)-Copolymeren und Poly(vinylalkohol) als Schutzkolloid, Emulgator, Bindemittel, für Schutzhäute und Klebstoffe, Appreturen, Schlichtemittel, Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben u. Emulsionen, wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, Öl-, Fett- u. Treibstoffbeständigen Filmen, Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- und Seifen-Zusatz, Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit, wasserlösliche Fasern oder Schwämme, Filme, Zementzusatz, Hydrogele zur Behandlung von Wasser und als in der Schmelze verarbeitbarer Poly(vinylalkohol).

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

**Beispiel 1:****Poly(vinylacetat-bisallyloxymethan)/Poly(vinylacetat)**

In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührerkern werden 3.4 ml Toluol vorgelegt. Nacheinander werden bei 60°C 6.6 ml (71 mmol) Vinylacetat, 0.08 ml (0.36 mmol) Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und 62.3 mg (0.18 mmol) Dibenzoylperoxid zugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Dann werden 0.45 g (3.56 mmol) Bisallyloxymethan dem Reaktionsgemisch zugefügt. Es wird 20 h bei 70°C gerührt. Im Ölpumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Polymer wird in Aceton gelöst, mit Heptan ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 1.78 g (27 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.89 (t), 5.45 (s), 5.23 (d) Poly(bisallyloxymethan)), 4.83 (s, br, PVAc), 3.3 (s, br, Poly(bisallyloxymethan)), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc) ppm.

**Beispiel 2:****Poly(vinylacetat-bis-N-acryloylaminomethan)/Poly(vinylacetat)**

In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührerkern werden 3.4 ml Methanol vorgelegt. Nacheinander werden bei 60°C 6.6 ml (71 mmol) Vinylacetat, 0.08 ml (0.36 mmol) Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und 62.3 mg (0.18 mmol) Dibenzoylperoxid zugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Dann werden 0.55 g (3.56 mmol) Bis-N-acryloylaminomethan und 5 ml Methanol dem Reaktionsgemisch zugefügt. Es wird 20 h bei 70°C gerührt. Im Ölpumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Polymer wird in Aceton gelöst, mit Heptan ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 6.6 g (98 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.74 (s), 6.48, 6.17, 5.71(3 x dd), 4.87 (s, Poly(bis-N-acryloylaminomethan)), 4.83 (s, br, PVAc), 2.42 (s, br, Poly(bis-N-acryloylaminomethan)), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc) 1.53, (s, br, Poly(bis-N-acryloylaminomethan)) ppm.

**Beispiel 3:****Poly(vinylacetat-divinylbenzol)/Poly(vinylacetat)**

In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührerkern werden 3.4 ml Methanol vorgelegt. Nacheinander werden bei 60°C 6.6 ml (71 mmol) Vinylacetat, 0.08 ml (0.36 mmol) Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und 62.3 mg (0.18 mmol) Dibenzoylperoxid zugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Dann werden 0.64 ml (3.56 mmol) Divinylbenzol dem

Reaktionsgemisch zugefügt. Es wird 20 h bei 70°C gerührt. Im Ölpumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Polymer wird in Aceton gelöst, mit Heptan ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 2.12 g (31,4 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.34, 7.25, 7.18, 7.16, 7.05 (aromatische H), 6.63, 5.61, 5.18 (vinylische H), 4.83 (PVAc), 2.76 (vernetztes PDVB), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc), 1.58 (vernetztes PDVB) ppm.  $T_g$  = 42 °C.  $M_w$  = 123000 g / mol.  $M_w / M_n$  = 2.00.

#### Beispiel 4:

##### **Poly(vinylacetat--divinylbenzol)**

In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührerkern werden 7.5 ml Xylol vorgelegt. Nacheinander werden bei 60°C 6.6 ml (71 mmol) Vinylacetat, 0.08 ml (0.36 mmol) Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und 62.3 mg (0.18 mmol) Dibenzoylperoxid zugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Dann werden 0.64 ml (3,56 mmol) Divinylbenzol dem Reaktionsgemisch zugefügt. Es wird 20 h bei 70°C gerührt. Im Ölpumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Polymer wird in Aceton gelöst. Mittels präparativer GPC gelingt die Fraktionierung der Polymermischung. Die 1. Fraktion (Copolymer) wird im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 0.8 g (12%).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.34, 7.25, 7.18, 7.16, 7.05 (aromatische H), 6.63, 5.61, 5.18 (vinylische H), 4.83 (PVAc), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc) ppm.  $T_g$  = 43 °C.  $M_w$  = 500 000 g / mol.  $M_w / M_n$  = 1.64.

#### Beispiel 5:

##### **Poly(vinylalkohol-bisallyloxymethan)/Poly(vinylalkohol)**

In einem 1000 ml Rundkolben werden 167 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 50 g Poly(vinylacetat-bisallyloxymethan)/Poly(vinylacetat) (**Beispiel 1**) in 333 ml Methanol zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 25.0 g (100 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_2]-\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 5.89 (t), 5.45 (s), 5.23 (d), 3.3 (s, br, Poly(bisallyloxymethan)), 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH) ppm. DSC:  $T_g$  = 67°C,  $T_m$  = 180°C.

#### Beispiel 6:

**Poly(vinylalkohol-bis-N-acryloylaminomethan)/Poly(vinylalkohol)**

In einem 1000 ml Rundkolben werden 167 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 50 g Poly(vinylacetat-bis-N-acryloylaminomethan)/Poly(vinylacetat) (**Beispiel 2**) in 333 ml Methanol zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 25.0 g (100 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_2]-\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 8.74$  (s), 6.48, 6.17, 5.71(3 x dd), 4.87, 2.42, 1.53, (3 x s, Poly(bis-N-acryloylaminomethan)). 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH) ppm. DSC:  $T_G = 55^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 184^\circ\text{C}$ .

**Beispiel 7:****Poly(vinylalkohol-divinylbenzol)/Poly(vinylalkohol)**

In einem 1000 ml Rundkolben werden 167 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 50 g Poly(vinylacetat-divinylbenzol)/Poly(vinylacetat) (**Beispiel 3**) in 333 ml Methanol zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 25.0 g (100 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_2]-\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 7.34, 7.25, 7.18, 7.16, 7.05$  (aromatische H), 6.63, 5.61, 5.18 (vinylische H), 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH), ppm. DSC:  $T_G = 79^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 183^\circ\text{C}$ .

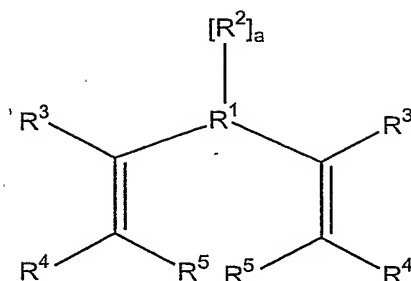
**Beispiel 8:****Poly(vinylalkohol-divinylbenzol)**

In einem 100 ml Rundkolben werden 16.7 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 5.0 g Poly(vinylacetat-divinylbenzol) (**Beispiel 4**) in 33.3 ml Methanol zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.5 g (100 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_2]-\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 7.34, 7.25, 7.18, 7.16, 7.05$  (aromatische H), 6.63, 5.61, 5.18 (vinylische H), 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH), ppm. DSC:  $T_G = 79^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 181^\circ\text{C}$ .



## Patentansprüche

1. Poly(vinylalkohol)-Copolymere auf der Basis von Poly(vinylester)-Copolymeren erhältlich durch ein Verfahren umfassend folgende Schritte:
  - A) Radikalische Lösungs- oder Massen-Polymerisation von Vinylestern in Gegenwart eines Radikalbildners und in Gegenwart eines Radikalfängers,
  - B) Zugabe einer zur Vernetzung befähigten Polyalkenyl-Verbindung,
  - C) gegebenenfalls Aufarbeitung und Isolierung der gebildeten Poly(vinylester)-Copolymere,
  - D) Verseifung der in B) hergestellten Poly(vinylester)/Poly(vinylester-polyalken)-Mischung oder der unter C) isolierten Poly(vinylester-polyalken)-Copolymere mit Base unter Ausbildung der Poly(vinylalkohol)/Poly(vinylalkohol-polyalken)-Mischungen bzw. Poly(vinylalkohol-polyalken)-Copolymeren und Isolierung der Produkte,
2. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Radikalbildnern in Schritt A) um Peroxid-Verbindungen handelt.
3. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Radikalbildner in Mengen von 0,05 – 10 mmol pro mol Vinylacetat eingesetzt werden.
4. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den in Schritt A) eingesetzten Radikalfängern um Phosphorsäureester handelt.
5. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Radikalfänger in Mengen von 0,5 – 10 mol pro mol Radikalstarter eingesetzt werden.
6. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den in Schritt B) eingesetzten Polyalkenyl-Verbindungen um Verbindungen gemäß Formel I:



Formel I

worin:

- $R^1$  eine  $C_6 - C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_5 - C_{20}$ -Heteroarylgruppe, eine  $C_4 - C_{20}$ -Cycloalkylgruppe, eine  $C_4 - C_{20}$ -Heterocycloalkylgruppe oder eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkylgruppe bedeutet, bei der ein oder mehrere nicht direkt benachbarte C-Atome durch ein Element der 5. oder 6. Gruppe der Elemente, bevorzugt Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, ersetzt sein können, und
- $R^2$  gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel oder eine Hydroxygruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Aminogruppe, eine Carboxygruppe, eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkylcarbonylgruppe, eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkyloxygruppe, eine  $C_6 - C_{20}$ -Aryloxygruppe, eine Iminogruppe, eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkyliminogruppe, eine  $C_6 - C_{20}$ -Alkyliminogruppe, eine Cyanogruppe, eine  $C_1 - C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6 - C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_5 - C_{20}$ -Heteroarylgruppe, eine  $C_4 - C_{20}$ -Cycloalkylgruppe, eine  $C_4 - C_{20}$ -Heterocycloalkylgruppe, eine  $C_7 - C_{20}$ -Alkylarylgruppe, eine  $C_7 - C_{30}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_2 - C_{20}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_2 - C_{20}$ - $\alpha$ -Oxy-alkenyl, eine halogenhaltige  $C_1 - C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6 - C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_7 - C_{20}$ -Alkylarylgruppe, eine  $C_7 - C_{30}$ -Arylalkylgruppe oder eine  $C_2 - C_{20}$ -Alkenylgruppe bedeutet, und
- $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  gleich oder verschieden sind, und gleich Wasserstoff oder eine  $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- a eine ganze natürliche Zahl von 0 bis 40 bedeutet, handelt.

7. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt B) eingesetzten Polyalkenyl-Verbindungen in Mengen von 0,0005 – 1 mol pro mol Vinylacetat eingesetzt werden.
8. Verwendung der Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 bis 7 in Anstrichmitteln, in Klebstoffen, in Appreturmitteln, in Beschichtungsmitteln, als Additive bei der Papierherstellung, als Lack-Komponente, als Schutzkolloid, Emulgator, als Bindemittel, für Schutzhäute (Folien), in Schlichtemitteln, in

Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben und Emulsionen, in wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, in Öl-, Fett- und Treibstoff-beständigen Filmen, in Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- und Seifen-Zusatz, als Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit, in wasserlösliche Fasern oder Schwämme, in Filmen, als Zementzusatz, in Hydrogele zur Behandlung von Wasser und als in der Schmelze verarbeitbarer Poly(vinylalkohol).